

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-347637

(43)Date of publication of application : 22.12.1994

---

(51)Int.Cl.

G02B 5/20

B41J 2/01

---

(21)Application number : 05-141976

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 14.06.1993

(72)Inventor : TABAYASHI ISAO

---

## (54) PRINTING METHOD

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a color filter pattern print in which ink is surely repelled by a partition pattern and surely wets a substrate of a light transparent part to obtain uniform light transmissivity, blotting to adjacent light transparent part, is suppressed and freed from defective pixel.

CONSTITUTION: (1) The printing is performed with a printing ink having surface tension between the critical surface tension of the partition pattern and the critical surface tension of a printed surface of a gap. (2) The critical surface tension is set to  $<35$  dyne, and the critical surface tension of the printed surface of the gap to  $\geq 35$  dyne, and the critical surface tension  $\pm 5$  dyne  $\leq$  the critical surface tension of the ink  $\leq$  the critical surface tension of the printed surface of the gap  $\pm 5$  dyne. (3) The partition contains a fluorine-based water-repellent and oil-repellent agent. (4) A color pattern is a color filter for liquid crystal. (5) A method for printing the color pattern is an ink-jet recording method.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.05.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-10188

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 06.06.2002

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The printing approach characterized by printing in the approach of printing a color pattern in the gap of a batch pattern using the printing ink which has the surface tension between the critical surface tension of a batch pattern, and the critical surface tension of the printed side of a gap.

[Claim 2] The printing approach according to claim 1 which the critical surface tension of the printed side of a gap is [ the critical surface tension of a batch pattern ] 35 dynes or more in less than 35 dynes, and is characterized by the surface tension of ink having a difference 5 dynes or more from the critical surface tension of the printed side of a batch pattern and a gap.

[Claim 3] The printing approach according to claim 2 characterized by a batch pattern containing fluorine system hydrofuge and an oil repellent agent.

[Claim 4] The printing approach according to claim 1, 2, or 3 characterized by a color pattern being a color filter for liquid crystal.

[Claim 5] The printing approach according to claim 1, 2, 3, or 4 characterized by the color pattern printing approach being the ink jet record approach.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the printing approach of the color filter used for display device manufactures, such as liquid crystal, in more detail about the printing approach of a color pattern.

[0002]

[Description of the Prior Art] Color filters for display devices, such as liquid crystal, are obtained by forming the three-primary-colors pixel pattern of R (red), G (green), and B (blue) on a transparence substrate.

[0003] as the method of forming a three-primary-colors pixel pattern -- the former -- photograph

RISOGURAFU -- although the electrodeposition process using the approach of obtaining the pattern formed by law by dyeing, or the electrode which carried out pattern NINGU was common, it had the fault that a process was complicated and a manufacturing cost was applied.

[0004] Although print processes, the ink jet method, etc. using the printing version from the former as the manufacture approach of low cost are learned, the device which the breadth of the pixel at the time of printing is prevented [ device ], and raises pattern precision is required. Although the approach of specifically printing the light transmission section using the ink jet method with the coloring matter which becomes JP,59-75205,A from a wettability bad diffusion prevention pattern and a wettability good ingredient was proposed, the color pattern printing of precision sufficient from the contents of an indication was not obtained. Moreover, although the ink which cannot be easily damp to a bridge wall in JP,62-106407,A as ink was proposed, the contents of an indication of the color pattern printing of sufficient precision were inadequate similarly. Furthermore, the laminating of a sensitization layer and the silicone rubber layer is carried out, water-repellent \*\* oil-repellent layer is alternatively formed by exposure and development, and the approach of enabling little printing of a blot is proposed by JP,4-123005,A, JP,4-123006,A, and JP,4-123007,A.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the approach of the aforementioned conventional technique, it had the fault that the print quality by blot was inadequate, or the defective pixel which partial ink is damp depending on the combination of a batch pattern (black matrix) and printing ink, and is depended insufficient arose.

[0006] The technical problem which this invention tends to solve is to crawl ink certainly with a batch, and for ink be certainly damp in the substrate of the transparency section, and offer the printing approach with few defective pixels that there are few blots.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. came to solve this invention, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0008] That is, this invention offers the following printing approach, in order to solve the above-mentioned technical problem.

(1) The printing approach characterized by printing with the printing ink of the surface tension between the critical surface tension of a batch pattern, and the critical surface tension of the printed side of a gap in the approach of printing a color pattern in the gap of a batch pattern.

[0009] (2) The printing approach of the above (1) that critical surface tension of a batch pattern is characterized [ the surface tension of ink ] by having a difference 5 dynes or more from the critical surface tension of the printed side of a batch and a gap by the critical surface tension of the printed side of a gap by 35 dynes or more by less than 35 dynes.

[0010] (3) The above (1) or the (2) printing approaches which are characterized by a batch pattern containing fluorine system hydrofuge and an oil repellent agent.

[0011] (4) The above (1), (2), or the (3) printing approaches which are characterized by a color pattern being a color filter for liquid crystal.

[0012] (5) The above (1) characterized by the color pattern printing approach being the ink jet record approach, (2), (3), or the (4) printing approaches.

[0013] According to the approach of this invention, it becomes possible to print certainly the gap surrounded by the batch which is the light transmission section by printing using the ink which has the surface tension between the critical surface tension of a batch pattern, and the critical surface tension of the gap (light transmission section) surrounded with the batch.

[0014] The uniform pixel which the critical surface tension of the printed side of a gap does not have [ the critical surface tension of a batch ] a blot at less than 35 dynes, either, when the surface tension of ink has a difference 5 dynes or more from the critical surface tension of the printed side of a batch and a gap, and does not have spots is obtained by 35 dynes or more.

[0015] Although a batch pattern can be manufactured by well-known approaches, such as gravure, the photoresist method, and a hot printing method, to selection of the binder which forms the batch pattern used for the printing approach of this invention, low polar resin is as desirable as possible. In order to reduce critical surface tension more, it may have the approach of making carry out the laminating of a sensitization layer and the silicone rubber layer, and forming water-repellent \*\* oil-repellent layer alternatively by exposure and development, or a front, and \*\*\*\*\* of a fluorine system or a silicone system may make an oil repellent agent add in a resist in the batch manufacturing method by the photoresist method, although a general photoresist is also usable.

[0016] As resin for batches, although there are the following concretely, it was not restricted to these and as low the one of critical surface tension as possible is desirable from the point of \*\* ink nature.

[0017]

[Table 1]

	臨界面張力 (ダイン/cm)
(1) ポリ六フッ化プロピレン	1 6
(2) ポリ四フッ化エチレン	1 8
(3) ポリ三フッ化エチレン	2 2
(4) ポリジメチルシロキサン	2 4
(5) ポリフッ化ビニリデン	2 5
(6) ポリ 1, 2 -ブタジエン	2 5
(7) ポリフッ化ビニル	2 8
(8) ポリエチレン	3 1
(9) ポリブタジエン	3 1
(10) ポリスチレン	3 3
(11) スチレンブタジエン共重合体	3 3

[0018] These resin is used in one or more kinds of combination, and can also put together the resin which has the critical surface tension of 35 dynes/cm or more by the case.

[0019] Moreover, critical surface tension is high only by resin, and when \*\* ink nature is inadequate, critical surface tension may be lowered by addition of the hydrofuge and oil repellent agent of silicone or a fluorine system.

[0020] Black coloring agents like carbon black and black titanium oxide, such as a pigment and a black color, can be used for coloring of a batch.

[0021] It is more desirable for the critical surface tension after bridge wall formation to be less than 35 dynes/cm, when combining resin 35 dynes [/cm ] or more or coloring.

[0022] That the critical surface tension of the gap (light transmission section) surrounded with the batch should just be shown in the front face which contacts ink at least, the thing of the following table 2 was specifically mentioned, and as most desirable light transmission member, from transparency and a homogeneous point, although the ingredient 35 dynes or more was glass; it was not restricted to these

by it.

[0023]

[Table 2]

	臨界表面張力 (ダイン/cm)
(1) ポリアクリル酸エチル	3 5
(2) ポリビニルアルコール	3 7
(3) クロロブレン	3 8
(4) ポリ塩化ビニル	3 9
(5) ポリアクリル酸メチル	3 9
(6) ポリ塩化ビニリデン	4 0
(7) 6 ナイロン	4 2
(8) 6-6 ナイロン	4 2
(9) 7-7 ナイロン	4 3
(10) ポリエチレンテレフタレート	4 3
(11) ポリヘキサメチレンアジパミド	4 6
(12) ガラス	5 5

[0024] the ink of these print processes -- aqueosity and oil based ink -- although either is usable, it is necessary to be the ink presentation which has a difference 5 dynes or more from the critical surface tension of the printed side of a batch and a gap That is, when it is ink of the surface tension which does not have a difference 5 dynes or more from the critical surface tension of a batch, that the batch effectiveness of a batch is bad and ink tends to flow into a gap besides \*\*\*\*\*, \*\*\*\* of a gap will become inadequate in the case of ink with a surface tension of less than 5 dynes from the critical surface tension of the printed side of a gap conversely, and the homogeneity of printing will be lost. Moreover, the already well-known thing of these ink presentation is usable.

[0025] The water color ink which can be used by the printing approach of this invention contains a coloring agent and water soluble resin for water to a subject, and contains a water-soluble organic solvent and various assistants if needed.

[0026] As a coloring agent, there are a pigment and water soluble dye and it can choose as water soluble dye from acid dye, basic dye, direct dye, reactive dye, a disperse dye, a food dye, etc. As a pigment, although organic pigments, such as monoazo, a JISUAZO system, a phthalocyanine system, and the Quinacridone system, are mentioned, it is not limited to these, for example.

[0027] The water-soluble organic solvent of the above-mentioned water color ink prevents the nozzle blinding accompanying moisture evaporation. \*\*\*\* of the ink to the gap (light transmission section) surrounded with the batch is made into homogeneity, and it may be used in order to delay evaporation and to attain equalization of an ink coat. Specifically Ethylene glycol, a diethylene glycol, a polyethylene glycol, The glycols like a glycerol; Ethylene glycol monomethyl ether, The diethylene-glycol monomethyl

ether, ethylene glycol monobutyl ether, The alkanolamines like pyrrolidones; triethanolamine like a glycol ether; N-methyl-2-pyrrolidone like the diethylene-glycol monobutyl ether and ethylene glycol monophenyl ether; A methanol, ethanol, Alcohols like isopropyl alcohol; dimethyl sulfoxide etc. is mentioned.

[0028] These water-soluble organic solvents can be suitably used combining independent or plurality in consideration of drying [ on a filter medium ], nozzle blinding, color solubility, pigment dispersibility, etc., and its fewer possible one is [ the amount of / in / used / an ink constituent ] desirable.

[0029] In order to prevent clogging of the nozzle by the heavy metal ion by ink jet record for the dissolution stability of a color, the thing of the purity more than ion exchange water needs to be used for water.

[0030] The water soluble resin of the above-mentioned water color ink Polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, Gelatin, casein, GURYU, polyacrylic acid, a shellac, a styrene-acrylic-acid copolymerization object, Ammonium salt, such as a styrene-maleic-anhydride copolymerization object and a glycidyl methacrylate-acrylic-acid copolymerization object, An alkali-metal salt, polyamine sulfone and a polyvinyl amine, polyvinyl pyridine, A polyethyleneimine and polyethyleneimine-epichlorohydrin reactant, There are photosensitive resin of a photo-curing mold besides being polyamide-polyamine resin or those acid neutralization objects, oligomer, and a monomer. Specifically The photopolymer which used water soluble resin, such as a gelatin casein GURYU system, as the base, Although there were the glycidyl methacrylate and the cellulosic with which water-soluble radicals, such as a glycol and carboxylate, were introduced, and polyurethane poly methacrylate derivative \*\*\*\*\*, it was not restricted to these.

[0031] As an assistant, the hydroxide of alkali metal, a pH regulator like alkanolamine, an antimicrobe and an antifungal agent, a sequestering agent, a pigment agent, a surfactant, etc. may be used if needed.

[0032] The surface tension of the oil based ink which can be used by the printing approach of this invention When not using a surfactant, are [ therefore ] almost equal to the surface tension of the organic solvent to be used. As an organic solvent What shows the surface tension which has a difference 5 dynes or more from the critical surface tension of the printed side of a batch and a gap is required. Specifically Fatty alcohol, such as a methanol, ethanol, and propanol It is also possible to use two or more kinds, mentioning nitrogen-containing compounds, such as ketones, such as dimethyl ketone and a methyl ethyl ketone, glycols, glycol ether, glycol ester, amides, amino alcohol, a morpholine, and a pyridine, etc., and combining. However, low polar solvents, such as an aliphatic hydrocarbon compound or a naphthene hydrocarbon with small surface tension, a fluorine system solvent, and a silicone system solvent, are not desirable from \*\*\*\* to a batch being too good.

[0033] The binder resin of the above-mentioned oil based ink can be especially used without a limit, if meltable to said organic solvent. Although acrylic resin, styrene acrylic resin, phenol resin, terpene phenol resin, an epoxy resin, a modified epoxy resin, polyester resin, salt vinyl acetate system resin, petroleum system resin, rosin ester, etc. are mentioned, it is not limited to these, and specifically, two or more kinds can also use it for coincidence, mixing.

[0034] Although organic pigments, such as inorganic pigments, such as oil colors, such as the monoazo currently used in the coloring field of the conventional various kinds as a coloring agent of the above-mentioned oil based ink, a JISUAZO system, a metallic complex system, an anthraquinone system, a phthalocyanine system, and a triaryl methane system, carbon black, titanium oxide, a zinc white, and zinc sulfide, monoazo, a JISUAZO system, a phthalocyanine system, and the Quinacridone system, are mentioned, it is not limited to these.

[0035] In order to raise the adhesion of the ink coat printed with the above-mentioned oil based ink, plasticizers, such as phthalic ester, sebacic-acid ester, stearic acid ester, phosphoric ester, citrate, adipate, a maleate, and trimellitic acid ester, may be used for the ink concerned.

[0036] When a color pattern is a color filter for liquid crystal, as for the printing approach of this invention, the effectiveness is shown most.

[0037] The printing approaches that the color pattern printing approach is the ink jet record approach

are a print quality and an advantageous approach in cost. Since the drop near the diameter of a nozzle is generally injected and a dot spreads further on a printed side by the ink jet recording method, the diameter of a nozzle of the ink jet recording device to be used needs to be smaller than the magnitude of the gap (light transmission section) of a color pattern.

[0038]

[Example] Next, an example is given and this invention is explained still more concretely. The "section" expresses the "weight section" among the following examples.

[0039] (Example 1 of ink) After it mixed the pigment (R: brilliant carmine 6B, G: Phthalocyanine Green, B: copper phthalocyanine blue) 8 section, the resin (polyvinyl-pyrrolidone, K value = 15) 5 section, the diethylene-glycol 1 section, the "Sol Spurs 27000" (dispersant made from ICI) 1 section, the ethanol 10 section, and the ion-exchange-water 75 section and the ball mill distributed for 24 hours, it filtered using the 0.5-micron membrane filter, and the ink for jet printers of RGB was obtained respectively. At this time, all three colors of the surface tension of ink were 43 dynes.

[0040] (Example 2 of ink) a color (the mixture of the R:C.I. solven tread 132, the G:C.I. solvent blue 67, and the solvent yellow 89 --) the B:C.I. solvent blue 674 section and Dynal BR-113 (the acrylic resin made from Mitsubishi Rayon --) about [ molecular weight ] -- the 30000 12.0 section and KR-216 (the silicone resin by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. --) The polymerization-degree abbreviation 300 2.0 section, the Epiclone 1050 (epoxy resin by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 4.0 section, After fully agitating and dissolving the sebacic-acid diethyl 1.5 section, the methyl-ethyl-ketone 54.5 section, and the methanol 18.0 section, this solution was filtered using the 0.5-micron membrane filter, and the ink for jet printers of RGB was obtained respectively. At this time, all three colors of the surface tension of ink were 27 dynes.

[0041] (Example 1) On glass with a critical surface tension of 55 dynes, the batch pattern with the line breadth of 20 microns which consists of silicone resin with a critical surface tension of 24 dynes by the resist method, a pitch [ of 110 microns ], and a thickness of 2 microns was formed. Next, as a result of printing by turns in order of RGB into the light transmission part surrounded with the batch using the continuous type ink jet recording device of the 60-micron diameter of a nozzle with water color ink with a surface tension [ of the above-mentioned example 1 of ink ] of 44 dynes, the light transmission part was uniform and the color filter without the bleeding to a \*\*\*\*\* light transmission part was obtained.

[0042] (Example 1 of a comparison) On glass with a critical surface tension of 55 dynes, the batch pattern with the line breadth of 20 microns which consists of polyethylene terephthalate with a critical surface tension of 43 dynes by the resist method, a pitch [ of 110 microns ], and a thickness of 2 microns was formed. Next, as a result of printing by turns in order of RGB with water color ink with a surface tension [ of the above-mentioned example 1 of ink ] of 44 dynes into the light transmission part surrounded with the batch using the continuous type ink jet recording device of the 60-micron diameter of a nozzle, a part of light transmission part is an ununiformity, and, as for the obtained color filter, the bleeding to a \*\*\*\*\* light transmission part was looked at by the part.

[0043] (Example 2) On a Mylar (polyethylene terephthalate) with a critical surface tension of 43 dynes Pori 1 which contains a fluorine system oil repellent agent with a critical surface tension of 18 dynes by the resist method, the line breadth of 10 microns which consists of 2-butadiene resins, Form a batch pattern with a pitch [ of 60 microns ], and a thickness of 2 microns, and the continuous type ink jet recording device of the 30-micron diameter of a nozzle is used. As a result of the surface tension of the above-mentioned example 2 of ink printing by turns in order of RGB with the oil based ink which is 27 dynes into the light transmission part surrounded with the batch, the light transmission part was uniform and the color filter without the bleeding to a \*\*\*\*\* light transmission part was obtained.

[0044] (Example 1 of a comparison) On the Mylar (polyethylene terephthalate) with a critical surface tension of 43 dynes, the batch pattern with the line breadth of 10 microns which consists of polydimethylsiloxane (silicone resin) with a critical surface tension of 28 dynes by the resist method, a pitch [ of 60 microns ], and a thickness of 2 microns was formed. Next, although the light transmission part of

the obtained color filter was uniform as a result of printing by turns in order of RGB into the light transmission part surrounded with the batch using the continuous type ink jet recording device of the 30-micron diameter of a nozzle with oil based ink with a surface tension [ of the above-mentioned example 2 of ink ] of 27 dynes, the bleeding to a \*\*\*\*\* light transmission part was looked at by the part.

[0045]

[Effect of the Invention] According to the printing approach of this invention, ink is certainly crawled with a batch pattern, and ink is certainly damp in the substrate of the light transmission section, uniform light transmission nature is obtained and the color filter pattern printing whose blots by the \*\*\*\*\* light transmission part are few defective pixels and which is not is obtained.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-347637

(43) 公開日 平成6年(1994)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20	1 0 1	8507-2K		
B 4 1 J 2/01			B 4 1 J 3/ 04	1 0 1 2

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-141976

(22) 出願日 平成5年(1993)6月14日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 田林 勲

埼玉県久喜市中央1-15-73-713

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 印刷方法

(57) 【要約】

【構成】 (1) 仕切パタンの臨界表面張力と間隙の被印刷面の臨界表面張力との間の表面張力を有する印刷インキで印刷する。

(2) 仕切の臨界表面張力が35ダイン未満で、間隙の被印刷面の臨界表面張力が35ダイン以上で、インキの表面張力が仕切と間隙の被印刷面の臨界表面張力から5ダイン以上の差を有する。

(3) 仕切はフッ素系撥水・撥油剤を含有する。

(4) カラーボタンは液晶用カラーフィルターである。

(5) カラーボタン印刷方法はインクジェット記録方法である。

【効果】 仕切ボタンによって確実にインキがはじかれ、かつ光透過部の基板に確実にインキが濡れて、均一な光透過性が得られ、かつ隣合う光透過部分への滲みが少ない、欠陥画素のないカラーフィルターパターン印刷が得られる。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 仕切パターンの間隙にカラーパターンを印刷する方法において、仕切パターンの臨界表面張力と間隙の被印刷面の臨界表面張力との間の表面張力を有する印刷インキを用いて印刷することを特徴とする印刷方法。

【請求項2】 仕切パターンの臨界表面張力が3.5ダイン未満で、間隙の被印刷面の臨界表面張力が3.5ダイン以上で、かつ、インキの表面張力が仕切パターン及び間隙の被印刷面の臨界表面張力から5ダイン以上の差を有することを特徴とする請求項1記載の印刷方法。

【請求項3】 仕切パターンがフッ素系撥水・撥油剤を含有することを特徴とする請求項2記載の印刷方法。

【請求項4】 カラーパターンが液晶用カラーフィルターであることを特徴とする請求項1、2又は3記載の印刷方法。

【請求項5】 カラーパターン印刷方法がインクジェット記録方法であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の印刷方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はカラーパターンの印刷方法に関し、更に詳しくは、液晶等の表示素子製造のために用いるカラーフィルターの印刷方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶等の表示素子用カラーフィルタは、透明基板上にR（赤）、G（緑）、B（青）の3原色画素パターンを形成することにより得られる。

【0003】3原色画素パターンの形成法としては、従来フォトリソグラフ法で形成したパターンを染色によって得る方法やパターンニングした電極を利用した電着法が一般的であるが、工程が複雑で製造コストがかかるという欠点を有していた。

【0004】低コストの製造方法として、従来からの印刷版を用いた印刷法やインクジェット法などが知られているが、印刷時の画素の広がりを防ぎ、パターン精度を向上させる工夫が必要である。具体的には、特開昭59-75205号公報に、濡れ性の悪い拡散防止パターンと濡れ性の良い材料からなる色素で光透過部をインクジェット法を用いて印刷する方法が提案されているが、開示内容では十分な精度のカラーパターン印刷は得られなかった。また、特開昭62-106407号公報に、インキとして仕切壁に対して濡れ難いインキが提案されているが、同様に開示内容では十分な精度のカラーパターン印刷は不十分であった。更に、特開平4-123005号公報、特開平4-123006号公報及び特開平4-123007号公報には、感光層とシリコンゴム層を積層させて露光・現像により撥水、撥油層を選択的に形成し、滲みの少ない印刷を可能にする方法が提案されている。

2

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記の従来技術の方法では、仕切パターン（ブラックマトリックス）と印刷インキの組み合わせによっては、滲みによる印刷精度が不十分であったり、部分的なインキの濡れ不足による欠陥画素が生じるという欠点を有していた。

【0006】本発明が解決しようとする課題は、仕切によって確実にインキがはじかれ、かつ、透過部の基板に確実にインキが濡れて滲みが少なく、かつ欠陥画素が少ない印刷方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を解決するに至った。

【0008】即ち、本発明は上記課題を解決するために、下記の印刷方法を提供する。

（1）仕切パターンの間隙にカラーパターンを印刷する方法において、仕切パターンの臨界表面張力と間隙の被印刷面の臨界表面張力の間の表面張力の印刷インキで印刷することを特徴とする印刷方法。

【0009】（2）仕切パターンの臨界表面張力が3.5ダイン未満で、間隙の被印刷面の臨界表面張力が3.5ダイン以上で、インキの表面張力が仕切と間隙の被印刷面の臨界表面張力から5ダイン以上の差を有することを特徴とする前記（1）の印刷方法。

【0010】（3）仕切パターンがフッ素系撥水・撥油剤を含有することを特徴とする前記（1）又は（2）の印刷方法。

【0011】（4）カラーパターンが液晶用カラーフィルターであることを特徴とする前記（1）、（2）又は（3）の印刷方法。

【0012】（5）カラーパターン印刷方法がインクジェット記録方法であることを特徴とする前記（1）、（2）、（3）又は（4）の印刷方法。

【0013】本発明の方法によれば、仕切パターンの臨界表面張力と、仕切で囲まれた間隙（光透過部）の臨界表面張力との間の表面張力を有するインキを用いて印刷することにより、光透過部である仕切に囲まれた間隙を確実に印刷することが可能となる。

【0014】仕切の臨界表面張力が3.5ダイン未満で、間隙の被印刷面の臨界表面張力が3.5ダイン以上で、インキの表面張力が仕切と間隙の被印刷面の臨界表面張力から5ダイン以上の差を有する時、滲みもなく、また斑のない均一な画素が得られる。

【0015】仕切パターンは、グラビア印刷法、フォトレジスト法、熱転写法等公知の方法によって製作可能であるが、本発明の印刷方法に用いる仕切パターンを形成するバインダーの選択には、なるべく低極性の樹脂が好ましい。フォトレジスト法による仕切製造法では、一般的なフォトレジストでも使用可能であるが、より臨界表

(3)

面張力を低下させるために、感光層とシリコンゴム層を積層させて露光・現像により撥水、撥油層を選択的に形成する方法か、あるいは前もってレジスト中にフッ素系あるいはシリコン系の撥水又は撥油剤を添加させてもよい。

\*

\*【0016】仕切用樹脂としては、具体的に以下のものがあるが、これらに限られたものではなく、撥インキ性の点から臨界面張力はなるべく低い方が好ましい。

【0017】

【表1】

	臨界面張力 (ダイン/cm)
(1) ポリ六フッ化プロピレン	16
(2) ポリ四フッ化エチレン	18
(3) ポリ三フッ化エチレン	22
(4) ポリジメチルシロキサン	24
(5) ポリフッ化ビニリデン	25
(6) ポリ1, 2-ブタジエン	25
(7) ポリフッ化ビニル	28
(8) ポリエチレン	31
(9) ポリブタジエン	31
(10) ポリスチレン	33
(11) スチレンブタジエン共重合体	33

【0018】これら樹脂は1種類以上の組み合わせで用いられ、場合により35ダイン/cm以上の臨界面張力を有する樹脂を組み合わせることもできる。

【0019】また、樹脂だけで臨界面張力が高く、撥インキ性が不十分な場合には、シリコンやフッ素系の撥水・撥油剤の添加により臨界面張力を下げても良い。

【0020】仕切の着色には、カーボンブラック、チタンブラックの如き顔料や黒色染料などの黒色着色剤が使用できる。

【0021】35ダイン/cm以上の樹脂を組み合わせた

り、着色したりする場合は、仕切壁形成後の臨界面張力が35ダイン/cm未満である方が好ましい。

【0022】仕切で囲まれた間隙（光透過部）の臨界面張力が35ダイン以上の材料は、少なくともインキと接触する表面にあればよく、具体的には下記表2のものが挙げられ、最も好ましい光透過部材としては、透明性、均一性の点からガラスであるが、これらに限られたものではない。

【0023】

【表2】

40

(4)

5

6

	臨界面張力 (ダイン/cm)
(1) ポリアクリル酸エチル	3 5
(2) ポリビニルアルコール	3 7
(3) クロロブレン	3 8
(4) ポリ塩化ビニル	3 9
(5) ポリアクリル酸メチル	3 9
(6) ポリ塩化ビニリデン	4 0
(7) 6ナイロン	4 2
(8) 6-6ナイロン	4 2
(9) 7-7ナイロン	4 3
(10) ポリエチレンテレフタレート	4 3
(11) ポリヘキサメチレンアジバミド	4 6
(12) ガラス	5 5

【0024】本印刷法のインキは、水性・油性インキどちらでも使用可能であるが、仕切と間隙の被印刷面の臨界面張力から5ダイン以上の差を有するインキ組成である必要がある。即ち、仕切の臨界面張力から5ダイン以上の差がない表面張力のインキの場合には、仕切の仕切効果が悪く、隣合う他の間隙にインキが流れ込み易く、また逆に間隙の被印刷面の臨界面張力から5ダイン以内の表面張力のインキの場合には、間隙の濡れが不十分となり、印刷の均一性が失われてしまう。また、これらインキ組成は、すでに公知のものが使用可能である。

【0025】本発明の印刷方法で使用し得る水性インキは、水を主体に、着色剤、水溶性樹脂を含有し、必要に応じて水溶性有機溶剤や各種助剤類を含有する。

【0026】着色剤としては、顔料と水溶性染料とがあり、水溶性染料としては酸性染料、塩基性染料、直接染料、反応性染料、分散染料、食品用色素等の中から選択できる。顔料としては、例えば、モノアゾ系、ジスアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系等の有機顔料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】上記水性インキの水溶性有機溶媒は、水分蒸発に伴うノズル目詰まりを防ぎ、仕切で囲まれた間隙(光透過部)へのインキの濡れを均一にし、蒸発を遅延

させてインキ皮膜の均一化を図る目的で使用されてもよく、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンのごときグリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルのごときグリコールエーテル類；N-メチル-2-ピロリドンのごときピロリドン類；トリエタノールアミンのごときアルカノールアミン類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールのごときアルコール類；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0028】これらの水溶性有機溶媒は、フィルター媒体上での乾燥性、ノズル目詰まり、染料溶解性、顔料分散性などを考慮して、適宜単独若しくは複数を組合せて使用でき、インク組成物中の使用量はできるだけ少ない方が望ましい。

【0029】水は、染料の溶解安定性のため、インクジェット記録では重金属イオンによるノズルの目詰まりを防止するために、イオン交換水以上の純度のものを用いる必要がある。

【0030】上記水性インキの水溶性樹脂は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、カゼ

30

40

50

(5)

7

イン、グリユー、ポリアクリル酸、セラック、スチレン-アクリル酸共重合物、スチレン-無水マレイン酸共重合物、グリシジルメタクリレート-アクリル酸共重合物等のアンモニウム塩、アルカリ金属塩や、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、ポリビニルピリジン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミン-エピクロロヒドリン反応物、ポリアミド-ポリアミン樹脂又はそれらの酸中和物等の他、光硬化型の感光性の樹脂やオリゴマー、モノマーがあり、具体的には、ゼラチン・カゼイン・グリユー系などの水溶性樹脂をベースとした感光性樹脂、グリコールやカルボン酸塩などの水溶性基が導入されたグリシジルメタクリレート、セルロース誘導体、ポリウレタンポリメタアクリレート誘導体などがあるがあるがこれらに限られたものではない。

【0031】助剤としては、アルカリ金属の水酸化物や、アルカノールアミンのようなpH調整剤、防菌・防霉剤、金属封鎖剤、顔料分散剤、界面活性剤等を必要に応じて使用してもよい。

【0032】本発明の印刷方法で使用し得る油性インキの表面張力は、界面活性剤を使用しない場合、使用する有機溶剤の表面張力とほぼ等しく、そのため有機溶剤としては、仕切と間隙の被印刷面の臨界表面張力から5ダイン以上の差を有する表面張力を示すものが必要であり、具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール等の脂肪族アルコール類、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類、グリコール類、グリコールエーテル類、グリコールエステル類、アミド類、アミノアルコール類、モルホリン、ピリジン等の含窒素化合物等が挙げられ、二種類以上組合わせて使用することも可能である。しかし、表面張力の小さい脂肪族炭化水素化合物やナフテン系炭化水素、フッ素系溶剤、シリコーン系溶剤等の低極性溶剤は仕切への濡れが良すぎることから好ましくない。

【0033】上記油性インキのバインダー樹脂は、前記有機溶剤に可溶であれば、特に制限無く使用することができる。具体的には、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、塩酢ビ系樹脂、石油系樹脂、ロジンエステル等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また同時に2種類以上混合して使用することもできる。

【0034】上記油性インキの着色剤としては、従来各種の着色分野で使用されているモノアゾ系、ジスアゾ系、金属錯塩系、アントラキノン系、フタロシアニン系、トリアリルメタン系等の油性染料、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛等の無機顔料、モノアゾ系、ジスアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系等の有機顔料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】上記油性インキで印刷されたインキ皮膜の

8

密着性を高めるために、当該インキにフタル酸エステル、セバシン酸エステル、ステアリン酸エステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、アジピン酸エステル、マレイン酸エステル、トリメリット酸エステル等の可塑剤を使用しても良い。

【0036】カラーパターンが液晶用カラーフィルターである時、本発明の印刷方法は最もその効果を示す。

【0037】カラーパターン印刷方法がインクジェット記録方法である印刷方法は、印刷精度やコスト的に有利な方法である。インクジェット記録法では、一般にノズル径に近い液滴が噴射され、かつ被印刷面上でさらにドットが広がるため、使用するインクジェット記録装置のノズル径はカラーパターンの間隙（光透過部）の大きさよりも小さい必要がある。

【0038】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例中、「部」は『重量部』を表わす。

【0039】（インキ例1）顔料（R：ブリリアントカーミン6B、G：フタロシアニングリーン、B：フタロシアニンブルー）8部、樹脂（ポリビニルピロリドン、K値=15）5部、ジエチレングリコール1部、「ソルスパーズ27000」（ICI社製分散剤）1部、エタノール10部、イオン交換水75部を混合し、ボールミルにて24時間分散した後、0.5ミクロンメンブランフィルターを用いて濾過を行ない、各々RGBのジェットプリンター用インキを得た。このときインキの表面張力は、3色とも43ダインであった。

【0040】（インキ例2）染料（R：C. I. ソルベンドレッド132、G：C. I. ソルベントブルー67とソルベントイエロー89との混合物、B：C. I. ソルベントブルー67）4部、ダイナールBR-113

（三菱レーヨン（株）製アクリル樹脂、分子量約3000）12.0部、KR-216（信越化学工業（株）製シリコーン樹脂、重合度約300）2.0部、エピクロン1050（大日本インキ化学工業（株）製エポキシ樹脂）4.0部、セバシン酸ジエチル1.5部、メチルエチルケトン54.5部、メタノール18.0部を十分に攪拌、溶解した後、この溶液を0.5ミクロンメンブランフィルターを用いて濾過を行ない、各々RGBのジェットプリンター用インキを得た。このときインキの表面張力は、3色とも27ダインであった。

【0041】（実施例1）臨界表面張力55ダインのガラス上に、レジスト法により臨界表面張力24ダインのシリコーン樹脂からなる線幅20ミクロン、ピッチ110ミクロン、厚さ2ミクロンの仕切パターンを形成した。次に、60ミクロンのノズル径のコンティニューアス式インクジェット記録装置を用いて、仕切で囲まれた光透過部分にRGBの順に交互に上記インキ例1の表面張力44ダインの水性インキで印刷を行った結果、光透過

(6)

9

部分が均一でかつ隣合う光透過部分へのブリードのないカラーフィルターが得られた。

【0042】（比較例1）臨界表面張力55ダインのガラス上に、レジスト法により臨界表面張力43ダインのポリエチレンテレフタレートからなる線幅20ミクロン、ピッチ110ミクロン、厚さ2ミクロンの仕切パターンを形成した。次に、60ミクロンのノズル径のコンティニュアス式インクジェット記録装置を用いて仕切で囲まれた光透過部分にRGBの順に交互に上記インキ例1の表面張力44ダインの水性インキで印刷を行った結果、得られたカラーフィルターは光透過部分が一部不均一でかつ隣合う光透過部分へのブリードが一部に見られた。

【0043】（実施例2）臨界表面張力43ダインのマイラー（ポリエチレンテレフタレート）上に、レジスト法により臨界表面張力18ダインのフッ素系撥油剤を含有するポリ1，2-ブタジエン樹脂からなる線幅10ミクロン、ピッチ60ミクロン、厚さ2ミクロンの仕切パターンを形成し、30ミクロンのノズル径のコンティニユアス式インクジェット記録装置を用いて、仕切で囲ま

10

表面張力が27ダインの油性インキで印刷を行った結果、光透過部分が均一でかつ隣合う光透過部分へのブリードのないカラーフィルターが得られた。

【0044】（比較例1）臨界表面張力43ダインのマイラー（ポリエチレンテレフタレート）上に、レジスト法により臨界表面張力28ダインのポリジメチルシロキサン（シリコーン樹脂）からなる線幅10ミクロン、ピッチ60ミクロン、厚さ2ミクロンの仕切パターンを形成した。次に、30ミクロンのノズル径のコンティニユアス式インクジェット記録装置を用いて、仕切で囲まれた光透過部分にRGBの順に交互に上記インキ例2の表面張力27ダインの油性インキで印刷を行った結果、得られたカラーフィルターは光透過部分は均一であるが、隣合う光透過部分へのブリードが一部に見られた。

【0045】

【発明の効果】本発明の印刷方法によれば、仕切パターンによって確実にインキがはじかれ、かつ光透過部の基板に確実にインキが濡れて、均一な光透過性が得られ、かつ隣合う光透過部分への滲みが少ない、欠陥画素のないカラーフィルターパターン印刷が得られる。